

Bibliographic Information

Cleavage of aralkyl groups from aralkyloxyaryl group-terminated polycarbonates to give hydroxyaryl end groups.
Totani, Yoshuki; Hirao, Genichi; Ito, Tomomichi; Nakatsuka, Masakatsu; Yamaguchi, Teruhiro. (Mitsui Toatsu Chemicals, Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1994), 14 pp. CODEN: JKXXAF JP 06256499 A2 19940913 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 93-310762 19931210. Priority: JP 93-1619 19930108. CAN 122:240786 AN 1995:235239 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 06256499	A2	19940913	JP 1993-310762	19931210
JP 3234376	B2	20011204		

Priority Application

JP 1993-1619	A	19930108
--------------	---	----------

Abstract

Hydroxyaryl group-terminated polycarbonates are prepd. by cleaving aralkyl groups from terminal groups (Ar1CH2O)nAr2 (Ar1 = aryl; Ar2 = divalent arylene; n = 1-7) of polycarbonates prepd. by using chain-terminating compds. (Ar1CH2O)nAr2OH, e.g., p-benzyloxyphenol (I). A p-hydroxyphenyl group-terminated polycarbonate was prepd. by cleaving a benzyl group from the terminal groups of a polycarbonate prepd. from phosgene 495, bisphenol A 912, and I 32 g in the presence of NaHSO3, NaOH, and Et3N and having no.-av. mol. wt. 15,300, wt.-av. mol. wt. 46,600.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-256499

(43) 公開日 平成6年(1994)9月13日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 64/42	N P Z	9362-4 J		
64/14	N P T	9362-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平5-310762

(22) 出願日 平成5年(1993)12月10日

(31) 優先権主張番号 特願平5-1619

(32) 優先日 平5(1993)1月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 戸谷 由之

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 平尾 元一

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 伊藤 友倫

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート

(57) 【要約】

【構成】 一般式(1)で表される末端基を有するポリカーボネートおよびこの末端基を解裂させるフェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートの製造法。



(式中、Ar¹は芳香族基を、Ar²は芳香族基または連結基を有する芳香族基を表し、nは1~7の整数を表す)

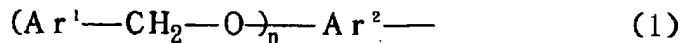
【効果】 ポリカーボネートの改質に有用なフェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートを、ポリカーボネートの物性を損なうことなく効率よく製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)(化1)で表される末端基*

*を有するポリカーボネート。

【化1】



(式中、 Ar^1 は芳香族基を表し、 Ar^2 は芳香族基または連結基を含む芳香族基を表し、 n は1~7の整数を表す)

【請求項2】 請求項1記載のポリカーボネートの末端のアラルキルオキシ基を解裂させることよりなるフェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリカーボネートに関する。更に詳しくは、特定構造の基を末端基として有するポリカーボネート、および、該ポリカーボネートからのフェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートの製造法に関する。

【0002】

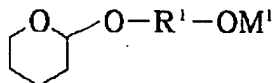
【従来の技術】ポリカーボネートは、強度、強靱性、剛性に優れ、耐熱性、耐衝撃性、透明性等の物性をバランス良く兼ね備えたエンジニアリング樹脂である。しかしながら、従来開発されているポリカーボネートは、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリアリーレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド等と比較して、強靱性、耐熱性、強度の点で劣るなど、それぞれ個々の物性としては、いまだ充分に満足できるものではない。そのため、これらの諸物性の改善を目的として、他のポリマーとの※

※ブレンドによる改質等が行われている。しかしながら、通常、ポリカーボネートと他のポリマーをブレンドして得られる成形材料は、時としてポリカーボネートと他のポリマーとの相溶性の悪さのために、様々な問題を引き起こすことがあった。相溶化については、ポリカーボネートとブレンドの対象となるポリマーとの共重合体の存在下に、ブレンドを行うことにより、解決することが可能である。このような目的のポリカーボネート共重合体としては、ブロック共重合体が好ましく用いられるが、ブロック共重合体を製造する際には、ポリカーボネート中に他のポリマーと反応する官能基が存在することが必要である。

【0003】それらの官能基の一つとして、フェノール性ヒドロキシ基が共重合体形成に有用に用いられている。末端にヒドロキシ基を有するポリカーボネートを製造する方法として、幾つかの方法が、当該技術分野で開示されている。例えば、特開昭63-308034号公報には、ポリカーボネート製造時の末端封止剤として、式(A)(化2)で表されるテトラヒドロピラニルエーテル化合物を使用し、その後、ピラニルエーテル基を除去することにより、ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートを製造する方法が開示されている。

【0004】

【化2】



(A)

(式中、 R^1 はアルキレン基またはアリーレン基を表し、 M^1 はアルカリ金属イオンを表す)

【0005】しかし、この製造法により得られるテトラヒドロピラニルエーテルを末端基として有するポリカーボネートを、ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートに変換するには、強酸条件下(例えば、15~37wt%の塩酸中)で、且つ、比較的長時間(18~24時間)処理する必要がある。さらに、特開平3-143919号公報には、アルキルペルオキシホーメート末端基を有するポリカーボネートを製造し、熔融状態で加熱することによる、ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートの製造法が開示されている。しかし、この方法においては、熔融状態で処理を行った後のポリカーボネートが黄色に着色することが上記特許明細書中に記載されており、このことはポリマー主鎖の熱分解等を示唆している。またこの方法では、アルキルペルオキシホーメート基の熱分解の際に炭酸ガスが発生し、例えば、熔融押し出し時に、この処理を行うと得られるポリマーが発泡

する、或いは、アルキルペルオキシホーメート基が少量でも残存していると、共重合体形成の後の成形時に成形品が発泡する等の問題が生じる。

【0006】また、一般のポリカーボネートの製造方法として、とりわけ有用で良く知られた界面重合法で直接ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートを製造することも知られている。すなわち、一般の界面重合反応で、分子量を制御するために反応系に加える末端封止剤(分子量調節剤、連鎖停止剤とも呼ばれる)を添加することなく、ポリカーボネートを製造する方法である。しかしながら、この方法においては、末端封止剤を添加することなくポリカーボネートを製造するために、所望の分子量のポリカーボネートを製造することが困難である。このことは、末端封止剤の不存在下で界面重合反応により分子量の制御を行うためにはジヒドロキシ化合物と僅かに当量未満のハロゲン化カルボニル化合物を用いてジヒドロキシ化合物の過剰量により分子量の制御を行う必要があり、その際のハロゲン化カルボニル化合物の

副反応（分解）および揮発による損失を制御することが困難になることに起因する。以上のように、製造されるポリカーボネートの物性を損なうことなく、分子量の調節された、フェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートを、効率的に製造することが望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ポリカーボネートの物性を改質するために有用な、フェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートを、上記の従来技術の欠点を克服し、ポリカーボネートの物性を損なうことなく、効率よく製造する方法を提供することであり、また、フェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートを製造するために有用な中間体*



（式中、 Ar^1 は芳香族基を表し、 Ar^2 は芳香族基または連結基を含む芳香族基を表し、 n は1～7の整数を表す）

また、一般式（1）で表される末端基を有するポリカーボネートのアラルキルオキシ基を解裂させることよりなる、フェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートの製造法に関するものである。

【0010】本発明に係る一般式（1）で表される末端基において、 $\text{Ar}^1-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基をアラルキルオキシ基と称する。 Ar^1 は芳香族基であり、好ましくは、無置換もしくは置換基を有するフェニル基、または無置換もしくは置換基を有するナフチル基である。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基およびハロゲン原子が挙げられ、好ましくは、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基および、塩素原子、臭素原子である。炭素数1～4のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基を挙げることができる。炭素数1～4のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基等を挙げることができる。

【0011】また、置換基の置換位置は、 Ar^1 が置換基を有するフェニル基である場合は、それぞれメチレンオキシ基（ $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 基）に対して、オルト位、メタ位、パラ位であり、好ましくは、メタ位またはパラ位であり、より好ましくは、パラ位である。また、 Ar^1 が置換基を有するナフチル基である場合は、1位にメチレン

*となるポリカーボネートを提供することである。

【0008】

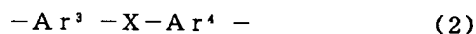
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討し、フェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートを製造する際に有用なポリカーボネートを見出し、さらに、このポリカーボネートからフェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートを製造する方法について検討し、以下の発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、一般式（1）（化3）で表される末端基を有するポリカーボネートに関するものである。

【0009】

【化3】

オキシ基が結合している場合は3位、4位、5位、6位、7位から選ばれる置換位置、また、2位にメチレンオキシ基が結合している場合は3位、5位、6位、7位から選ばれる置換位置に置換基が結合しているのが好ましい。本発明において、特に好ましい Ar^1 としては、フェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基が挙げられる。一般式（1）で表される末端基において、 n は1～7の整数を表し、好ましくは1～5、より好ましくは1～4、さらに好ましくは1～3、特に好ましくは1～2の整数である。

【0012】また、本発明に係る一般式（1）で表される末端基において、 Ar^2 は芳香族基または連結基を含む芳香族基である。連結基を含む芳香族基とは、一般式（2）で表される基を表す。



（式中、 Ar^3 および Ar^4 は芳香族基を、 X は Ar^3 と Ar^4 を結び付ける連結基を表す）

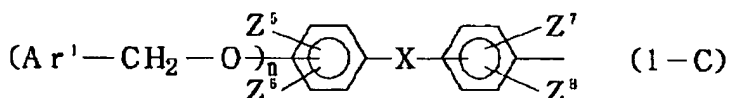
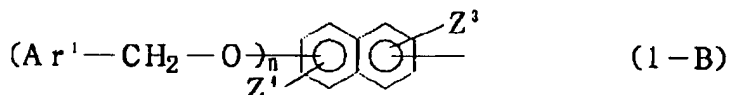
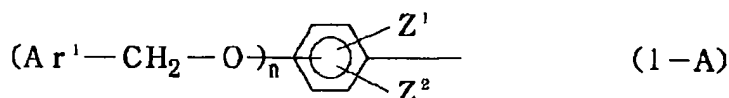
一般式（2）において、 Ar^3 および Ar^4 は芳香族基を表し、好ましくは、無置換もしくは置換基を有するフェニレン基である。 X は Ar^3 と Ar^4 を結び付ける連結基を表し、例えば、単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基等を表す。本発明に係る一般式（1）で表される末端基としては、例えば、一般式（1-A）、（1-B）または（1-C）（化4）で表される末端基が挙げられる。

【0013】

【化4】

5

6



(式中、 Ar^1 、 n は前記に同じであり、 $Z^1 \sim Z^8$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、 X は2つの無置換もしくは置換基を有するフェニレン基を結び付ける連結基を表す)

【0014】一般式(1-A)、(1-B)または(1-C)で表される末端基において、 $Z^1 \sim Z^8$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、好ましくは、水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数5~12のシクロアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基を挙げることができる。炭素数1~8のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられる。炭素数1~8のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、 n -オクチルオキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基等が挙げられる。

【0015】炭素数5~12のシクロアルキル基の具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。また、炭素数6~12のアリール基の具体例としては、フェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、4-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基等が挙げられる。炭素数7~20のアラルキル基の具体例としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、2-フェニルイソプロピル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、5-フェニルペンチル基、6-フェニルヘキシル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、2-(1'-ナフチル)エチル基、2-(2'-ナフチル)エチル基、3-(1'-ナフチル)プロピル基、4-(1'-ナフチル)ブチル基、4-(2'-ナフチル)ブチル基等が挙げられる。本発明において好ましい $Z^1 \sim Z^8$ は水素原子、メチル基、エ

チル基、イソプロピル基である。

【0016】本発明に係る一般式(1-A)で表される末端基において、アラルキルオキシ基のポリカーボネートの高分子鎖に対する結合位置は、 n が1の場合は、オルト位、メタ位またはパラ位であり、好ましくは、メタ位またはパラ位であり、特に好ましくはパラ位である。また、 n が2の場合は、ポリカーボネートの高分子鎖に対して、それぞれオルト位とパラ位、または2箇所のメタ位であることが好ましい。本発明に係る一般式(1-B)で表される末端基において、アラルキルオキシ基のポリカーボネートの高分子鎖に対する結合位置は、 n が1の場合は、それぞれ1位にポリカーボネートの高分子鎖が結合している場合、2位、3位、4位、5位、6位、7位、8位から選ばれる結合位置、また、2位にポリカーボネートの高分子鎖が結合している場合、1位、3位、4位、5位、6位、7位、8位から選ばれる結合位置にアラルキルオキシ基が結合しているのが好ましく、1位にポリカーボネートの高分子鎖が結合している場合は、2位、3位、4位、5位から選ばれる結合位置、あるいは、2位にポリカーボネートの高分子鎖が結合している場合は、1位、3位、5位、6位、7位から選ばれる結合位置にアラルキルオキシ基が結合しているのがより好ましい。 n が2の場合は、それぞれ、1位にポリカーボネートの高分子鎖が結合している場合、2位、3位、4位、5位、6位、7位、8位から選ばれる任意の2箇所、2位にポリカーボネートの高分子鎖が結合している場合、1位、3位、4位、5位、6位、7位、8位から選ばれる任意の2箇所にアラルキルオキシ基が結合していることが好ましい。また、一般式(1-A)で表される末端基において、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立にポリカーボネートの高分子鎖に対して、オルト位、メタ位、パラ位であり、オルト位、メタ位であるのが好ましく、オルト位であるのがより好ましい。また、一般式(1-B)で表される末端基において、 Z^3 及び Z^4 は、それぞれ独立に、アラルキルオキシ基に対して隣接炭素原子上もしくは、その他の炭素原子上の位置であってもよいが、隣接炭素原子上の位置が好ましい。

【0017】本発明に係る一般式(1-C)で表される

末端基において、Xは、2つの無置換もしくは置換基を有するフェニレン基を結び付ける連結基であり、例えば、単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基を表す。アルキレン基としては、フェニレン基で置換されたアルキレン基、シクロアルキレン基等を包含するものであり、具体例としては、メチレン基、1, 1-エチレン基、1, 2-エチレン基、2, 2-プロピレン基、1, 1-ブチレン基、1, 2-ブチレン基、1, 4-ブチレン基、2, 2-ブチレン基、2, 3-ブチレン基、1, 1-ペンチレン基、1, 2-ペンチレン基、1, 5-ペンチレン基、2, 2-ペンチレン基、2, 3-ペンチレン基、2, 4-ペンチレン基、3, 3-ペンチレン基、3-メチル-1, 2-ブチレン基、3-メチル-2, 2-ブチレン基、2, 2-ジメチル-1, 1-プロピレン基、1, 6-ヘキシレン基、3, 3-ヘキシレン基、3, 4-ヘキシレン基、4-メチル-2, 2-ペンチレン基、2, 3-ジメチル-2, 3-ブチレン基、1, 7-ヘプチレン基、1, 8-オクチレン基、フェニルメチレン基、1-フェニル-1, 1-エチレン基、1-フェニル-1, 1-プロピレン基、1-フェニル-1, 1-ブチレン基、1, 1-シクロペンチレン基、1, 1-シクロヘキシレン基、1, 1-シクロヘプチレン基、1, 1-シクロオクチレン基、3-メチル-1, 1-シクロヘキシレン基、4-メチル-1, 1-シクロヘキシレン基、2, 2-ジメチル-1, 1-シクロヘキシレン基、2, 6-ジメチル-1, 1-シクロヘキシレン基、3, 5-ジメチル-1, 1-シクロヘキシレン基、4, 4-ジメチル-1, 1-シクロヘキシレン基、4-エチル-1, 1-シクロヘキシレン基、4-tert-ブチル-1, 1-シクロヘキシレン基、3, 3, 5-トリメチル-1, 1-シクロヘキシレン基等が挙げられる。特に好ましいXは、単結合、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、2, 2-プロピレン基、2, 2-ブチレン基、4-メチル-2, 2-ペンチレン基、1, 1-シクロヘキシレン基、1-フェニル-1, 1-エチレン基である。

【0018】本発明に係る一般式(1-C)で表される末端基において、ポリカーボネートの高分子鎖に対するXの置換位置は、オルト位、メタ位またはパラ位であり、好ましくはメタ位またはパラ位であり、特に好ましくはパラ位である。また、Xに対するアラルキルオキシ基の置換位置は、nが1の場合、オルト位、メタ位またはパラ位であり、好ましくはメタ位またはパラ位であり、特に好ましくはパラ位である。nが2の場合、Xに対するアラルキルオキシ基の置換位置は、オルト位、メタ位、パラ位から選ばれる任意の2箇所の置換位置であり、それぞれがオルト位およびパラ位、または2箇所のメタ位であることが好ましい。また、一般式(1-C)で表される末端基において、Z⁵ ~ Z⁸ の置換位置は、各々独立に基Xに対してオルト位、メタ位またはパラ位であり、好ましくはオルト位またはメタ位であり、特に

好ましくはメタ位である。

【0019】本発明に係る一般式(1)で表される末端基の代表的な具体例としては、例えば、4-ベンジルオキシフェニル基、3-ベンジルオキシフェニル基、2-ベンジルオキシフェニル基、4-(4'-メチルフェニルメチルオキシ)フェニル基、4-(2-ナフチルメチルオキシ)フェニル基、4-(4'-クロロフェニルメチルオキシ)フェニル基、2, 4-ビス(ベンジルオキシフェニル基)、3, 5-ビス(ベンジルオキシ)フェニル基、3-ベンジルオキシ-5-メチル-フェニル基、4-ベンジルオキシ-2-メトキシ-フェニル基、4-ベンジルオキシ-3-メトキシ-フェニル基、2-(1-ベンジルオキシナフチル)基、3-(1-ベンジルオキシナフチル)基、4-(1-ベンジルオキシナフチル)基、5-(1-ベンジルオキシナフチル)基、6-(1-ベンジルオキシナフチル)基、7-(1-ベンジルオキシナフチル)基、1-(2-ベンジルオキシナフチル)基、3-(2-ベンジルオキシナフチル)基、4-(2-ベンジルオキシナフチル)基、5-(2-ベンジルオキシナフチル)基、7-(2-ベンジルオキシナフチル)基、1-(7-ベンジルオキシナフチル)基、

【0020】4-(4'-ベンジルオキシフェニル)フェニル基、2-(2'-ベンジルオキシフェニル)フェニル基、4-[(4'-ベンジルオキシフェニル)メチル]フェニル基、4-[(2', 4'-ビス(ベンジルオキシ)フェニル)メチル]フェニル基、4-[(3', 5'-ビス(ベンジルオキシ)フェニル)メチル]フェニル基、4-[1'-(4"-ベンジルオキシフェニル)エチル]フェニル基、4-[2'-(4"-ベンジルオキシフェニル)エチル]フェニル基、4-[1'-(4"-ベンジルオキシフェニル)-1'-メチルエチル]フェニル基、4-[1'-(2", 4"-ビス(ベンジルオキシ)フェニル)-1'-メチルエチル]フェニル基、4-[1'-(3", 5"-ビス(ベンジルオキシ)フェニル)-1'-メチルエチル]フェニル基、4-[1'-(4"-ベンジルオキシフェニル)ブチル]フェニル基、4-[1'-(4"-ベンジルオキシフェニル)-1'-メチルプロピル]フェニル基、4-[2'-(4"-ベンジルオキシフェニル)-1'-エチルエチル]フェニル基、4-[4'-(4"-ベンジルオキシフェニル)ブチル]フェニル基、4-[2'-(4"-ベンジルオキシフェニル)-1', 2'-ジメチルエチル]フェニル基、4-[1'-(4"-ベンジルオキシフェニル)ペンチル]フェニル基、4-[2'-(4"-ベンジルオキシフェニル)ペンチル]フェニル基、4-[5'-(4"-ベンジルオキシフェニル)ペンチル]フェニル基、4-[1'-(4"-ベンジルオキシフェニル)-1'-メチルブチル]フェニル基、

9

【0021】4-〔2'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕-1'-メチルブチル〕フェニル基、4-〔3'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕-1'-メチルブチル〕フェニル基、4-〔1'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕-1'-エチルプロピル〕フェニル基、4-〔2'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕-3'-メチル-3'-エチルプロピル〕フェニル基、4-〔1'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕-1', 2'-ジメチルブチル〕フェニル基、4-〔1'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕-2', 2'-ジメチルプロピル〕フェニル基、4-〔6'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕ヘキシル〕フェニル基、4-〔2'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕-1'-エチルブチル〕フェニル基、4-〔1'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕-1', 3'-ジメチルブチル〕フェニル基、4-〔1'-〔2'', 4''-ビス(ベンジルオキシ)フェニル〕-1', 3'-ジメチルブチル〕フェニル基、4-〔1'-〔3'', 5''-ビス(ベンジルオキシ)フェニル〕-1', 3'-ジメチルブチル〕フェニル基、4-〔2'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕-1', 1', 2'-トリメチルプロピル〕フェニル基、4-〔7'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕ヘプチル〕フェニル基、4-〔8'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕オクチル〕フェニル基、4-〔1'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕-1'-フェニルメチル〕フェニル基、

【0022】4-〔1'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕-1', 1'-ジフェニルメチル〕フェニル基、4-〔1'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕-1'-ナフチルメチル〕フェニル基、4-〔1'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕-1'-フェニルエチル〕フェニル基、4-〔1'-〔2'', 4''-ビス(ベンジルオキシ)フェニル〕-1'-フェニルエチル〕フェニル基、4-〔1'-〔3'', 5''-ビス(ベンジルオキシ)フェニル〕-1'-フェニルエチル〕フェニル基、4-〔1'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕シクロペンチル〕フェニル基、4-〔1'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕シクロヘキシル〕フェニル基、4-〔1'-〔2'', 4''-ビス(ベンジルオキシ)フェニル〕シ*



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 および n は前記に同じであり、 Y は、-OM基、-OH基、-COOM基、-COOH基、-OCOC I基または-COC I基を表し、 M はアルカリ金属イオンもしくは $1/2$ 等量のアルカリ土類金属イオンを表す)

【0025】一般式(3)で表される末端封止剤において、 Y は、-OM基、-OH基、-COOM基、-COOH基、-OCOC I基または-COC I基を表す。-OM基及び-COOM基中の M は、アルカリ金属イオン

10

*クロヘキシル〕フェニル基、4-〔1'-〔3'', 5''-ビス(ベンジルオキシ)フェニル〕シクロヘキシル〕フェニル基、4-〔1'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕シクロヘプチル〕フェニル基、4-〔1'-〔4"-ベンジルオキシフェニル〕-3', 3', 5'-トリメチルシクロヘキシル〕フェニル基、4-〔1'-〔3''-メチル-4''-ベンジルオキシフェニル〕-1'-メチルエチル〕-3-メチルフェニル基、4-〔1'-〔3''-エチル-4''-ベンジルオキシフェニル〕-1'-メチルエチル〕-3-エチルフェニル基、4-〔1'-〔3''-イソプロピル-4''-ベンジルオキシフェニル〕-1'-メチルエチル〕-3-イソプロピルフェニル基、4-〔1'-〔3'', 5''-ジメチル-4''-ベンジルオキシフェニル〕-1'-メチルエチル〕-3, 5-ジメチルフェニル基、4-〔1'-〔3''-フェニル-4''-ベンジルオキシフェニル〕-1'-メチルエチル〕-3-フェニルフェニル基、4-〔4'-ベンジルオキシフェニルオキシ〕フェニル基、4-〔3'-メチル-4'-ベンジルオキシフェニルオキシ〕-3-メチルフェニル基、4-〔3', 5'-ジメチル-4'-ベンジルオキシフェニルオキシ〕-3, 5-ジメチルフェニル基、4-〔4'-ベンジルオキシフェニルチオ〕フェニル基、4-〔3'-メチル-4'-ベンジルオキシフェニルチオ〕フェニル基、4-〔3', 5'-ジメチル-4'-ベンジルオキシフェニルチオ〕-3, 5-ジメチルフェニル基を挙げることができる。

【0023】本発明のポリカーボネートとは、芳香族ポリカーボネートもしくは脂肪族ポリカーボネート、脂肪族芳香族ポリカーボネートであり、これらのポリカーボネートは、ジヒドロキシ化合物、カーボネート前駆体および末端封止剤より製造される。本発明で使用される、末端封止剤は一般式(3)(化5)で表される化合物であり、これらの末端封止剤はジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体との反応によりカーボネート結合を形成して、本発明の一般式(1)で表される基を末端基として有するポリカーボネートを生成する。

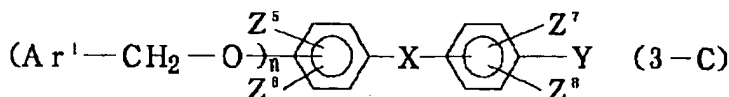
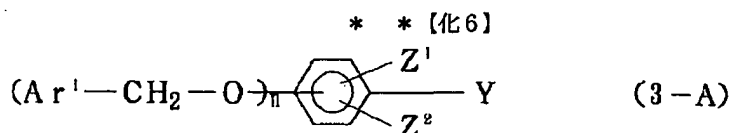
【0024】

【化5】

(3)

または、 $1/2$ 等量のアルカリ土類金属イオンを表し、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン等を具体例として挙げることができる。好ましくは、ナトリウムイオンである。特に好ましい Y は、-ONa基、-OH基または-OCOC I基である。本発明に係る一般式(3)で表される末端封止剤は、好ましくは、一般式(3-A)、(3-B)および(3-C)(化6)で表される末端封止剤である。

【0026】



(式中、 Ar^1 、 n 、 $\text{Z}^1 \sim \text{Z}^8$ 、 X および Y は前記に同じ)

本発明においては、上記一般式(3)で表される末端封止剤、好ましくは、一般式(3-A)、(3-B)および(3-C)(化6)で表される末端封止剤を単独または、複数併用して用いることができる。

【0027】本発明の一般式(3)で表される末端封止剤は、其自体公知の方法により製造することができる。一般式(3)において、例えば、 Y が $-\text{OH}$ 基である末端封止剤は、芳香族ジヒドロキシ化合物(例えば、ヒドロキノン、ビスフェノールA等)とベンジルクロライド等のアラルキルハライドとを、酸受容体の存在下に反応させることによる公知のエーテル化法により得られる。アラルキルハライドとしては、塩化アラルキル、臭化アラルキル、ヨウ化アラルキル等が挙げられ、酸受容体としては、苛性ソーダ(水酸化ナトリウム)、苛性カリ(水酸化カリウム)、炭酸カリウム等が具体例として挙げられる。反応溶媒は、反応に不活性なものであれば特に制限はなく、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類や、アセトニトリル、 N 、 N -ジメチルホルムアミド、 N 、 N -ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、水等が好ましく使用される。また、反応は、室温から溶媒の沸点までの任意の温度で実施することが可能である。

【0028】本発明に係る一般式(3)で表される末端封止剤において、 Y が、 $-\text{OH}$ 基であり、 Ar^1 がフェニル基である末端封止剤(一般式(3-A)で表される末端封止剤において、 Y が、 $-\text{OH}$ 基である末端封止剤)の製造法の例を、以下に説明する。芳香族ジヒドロキシ化合物をエタノールに溶解し、苛性カリを添加混合する。この混合物を還流温度程度まで昇温し、さらにこの還流状態を維持しながら、ベンジルクロライドを添加し、ベンジルクロライドの添加終了後、さらに任意の時間、反応混合物を還流する。反応が終了した時点で、反応混合物を中和し、溶媒を留去して、得られた反応混合物をクロマトグラフィー、もしくは、再結晶等により精製して末端封止剤を得る。また、一般式(3)で表される末端封止剤において、 Y が、 $-\text{OCCl}$ 基である末

端封止剤は、上記の Y が $-\text{OH}$ 基である末端封止剤を、更に、有機塩基(例えば、ジエチルアニリン)もしくは無機塩基(例えば、苛性ソーダ)等の存在下で、ホスゲンと反応させることにより製造することが可能である。

【0029】末端封止剤の使用量は、目的とするポリカーボネートの平均分子量に応じて変化させることができる。末端封止剤の使用量とポリカーボネートの平均分子量の関係は、一般に、末端封止剤の使用量の増加に伴いポリカーボネートの平均分子量が低下し、末端封止剤の使用量の減少に伴い平均分子量が大きくなるという傾向がある。本発明のポリカーボネートは、末端封止剤の使用量により任意の分子量をとることができる。本発明のポリカーボネートを、フェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートへ誘導し、さらに共重合体を形成させて使用する場合には、重量平均分子量が5000~200000であることが好ましく、さらに6000~100000であることがより好ましく、8000~80000であることが特に好ましい。上記の範囲の重量平均分子量のポリカーボネートを製造するために必要な末端封止剤の使用量は、使用するジヒドロキシ化合物の量に対して、約0.5~50モル%であるのが好ましく、約1.0~25モル%であるのがより好ましく、約2.0~10モル%であることが特に好ましい。

【0030】本発明のポリカーボネートを製造する際に使用されるジヒドロキシ化合物は、一般式(4)で表されるジヒドロキシ化合物である。

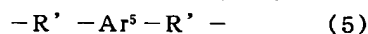


一般式(4)において、ヒドロキシ基は脂肪族炭素原子または芳香族炭素原子に結合しており、脂肪族炭素原子にヒドロキシ基が結合している一般式(4)で表される化合物を脂肪族ジヒドロキシ化合物、芳香族炭素原子にヒドロキシ基が結合している一般式(4)で表される化合物を芳香族ジヒドロキシ化合物という。脂肪族ジヒドロキシ化合物の R の脂肪族基としては、炭素数2~20のアルキレン基および炭素数4~12のシクロアルキレン基であり、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン

基、ドデシレン基及びそれらの異性体等の分岐状もしくは線状の二価の炭化水素基、また、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロウンデシレン基、シクロドデシレン基またはそれらの任意に置換された二価の環状炭化水素基が挙げられる。

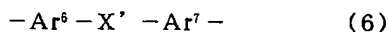
【0031】脂肪族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンが挙げられる。

【0032】また一般式(4)で表される化合物で、Rが一般式(5)で示されるような基である化合物も脂肪族ジヒドロキシ化合物に包含される。



一般式(5)において、R'は炭素数1~6のアルキレン基を表し、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基及びそれらの異性体等の分岐状もしくは線状の二価の炭化水素基を表す。また、Ar⁵は、炭素数6~12の二価の芳香族基であり、無置換もしくは置換基を有するフェニレン基、ナフチレン基等である。具体例としては、例えば、キシリレンジオール、1, 4-ビス(2'-ヒドロキシエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(3'-ヒドロキシプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(4'-ヒドロキシブチル)ベンゼン、1, 4-ビス(5'-ヒドロキシペンチル)ベンゼン、1, 4-ビス(6'-ヒドロキシヘキシル)ベンゼンが挙げられる。

【0033】芳香族ジヒドロキシ化合物のRとしては、一般式(6)及び(7)で表される基が挙げられる。



(式中、Ar⁶、Ar⁷およびAr⁸は各々単環の無置換もしくは置換基を有する芳香族基を表し、X'はAr⁶とAr⁷を結び付ける連結基を表す)

一般式(6)及び(7)において、Ar⁶、Ar⁷およびAr⁸は、各々単環の芳香族基、即ち、無置換もしくは置換基を有するフェニレン基を表し、置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基等の炭化水素基や、アルコキシ基が挙げられる。

【0034】芳香族ジヒドロキシ化合物のRが、一般式(6)で表される基である場合、Ar⁶とAr⁷の両方がp-フェニレン基、m-フェニレン基またはo-フェニレン基、あるいは一方がp-フェニレン基であり、一方がm-フェニレン基またはo-フェニレン基であることが好ましく、Ar⁶とAr⁷の両方がp-フェニレン基であることがより好ましい。X'は、Ar⁶とAr⁷を結び付ける連結基であり、単結合もしくは2価の炭化水素基、更には-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-等の炭素と水素以外の原子を含む基であっても良い。2価の炭化水素基とは、飽和の炭化水素基、例えば、メチレン基、エチレン基、2,2-プロピリデン基、シクロヘキシリデン基、置換基を有するシクロヘキシリデン等のアルキリデン基が挙げられるが、アリール基等で置換された基も包含され、また、芳香族基やその他の不飽和の炭化水素基を含有する炭化水素基であってもよい。

【0035】また、芳香族ジヒドロキシ化合物のRが、一般式(7)で表される基である場合、Ar⁸はp-フェニレン基、m-フェニレン基またはo-フェニレン基であり、p-フェニレン基またはm-フェニレン基であることが好ましく、特にp-フェニレン基であることが好ましい。芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-ナフチルメタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)、2-(4'-ヒドロキシフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)イソブタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)オクタン、2,2-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3'-エチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3'-n-プロピル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3'-イソプロピル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3'-sec-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3'-シクロヘキシル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3'-アリル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3'-メトキシ-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3',5'-ジメチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2',3',5',6'-テトラメチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シアノメタン、1-シアノ-3,3-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキ

サフルオロプロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、

【0036】1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘプタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)アダマンタン等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテル、エチレングリコールビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル等のビス(ヒドロキシアリール)エーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のビス(ヒドロキシアリール)スルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のビス(ヒドロキシアリール)スルホキシド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン等のビス(ヒドロキシアリール)スルホン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)ケトン等のビス(ヒドロキシアリール)ケトン類、

【0037】更には、6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチルスピロ(ビス)インダン["スピロビインダンビスフェノール"]、トランス-2,3-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-ブテン、9,9-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)フルオレン、3,3-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-ブタノン、1,6-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1,6-ヘキサンジオン、 α , α , α' , α' -テトラメチル- α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-キシレン、 α , α , α' , α' -テトラメチル- α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-キシレン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノ、レゾルシンが挙げられる。更に、例えばビスフェノールA 2モルとイソフタロイルクロライド又はテレフタロイルクロライド1モルとを反応させることにより製造することができるエステル結合を含む芳香族ジヒドロキシ化合物も有用である。これらは単独で、あるいは2種以上併用して使用してもよい。ビスフェノールAが入手の容易さ、および得られるポリカーボネートの性質が優れていることから好ましく使用される。また、その他のジヒドロキシ化合物も、ブロック共重合体を製造する際に、その用途に応じて、種々選択可能である。例えば、耐熱性の向上及び維持を目的とする場合には、芳香族ジヒドロキシ化合物として、ビスフェノールAや、その他の芳香族ジヒドロキシ化合物を用いてホモポリマーを製造したり、また、それらのランダム、ブロックもしくは交互共重合体を製造することができる。一方、ブロック共重合体を製造する際に、流動性等を付与する事が望ま

れる場合には、脂肪族ジヒドロキシ化合物のホモポリマーあるいは脂肪族ジヒドロキシ化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物を用いて共重合体を製造することができる。

【0038】また、本発明のポリカーボネートを製造する際に使用されるカーボネート前駆体とは、ヒドロキシ基との反応によりカーボネート結合を形成するものであり、例えば、ハロゲン化カルボニル、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート、ジヒドロキシ化合物のハロホーメート誘導体が挙げられる。それらの具体例としては、ホスゲンと呼ばれる塩化カルボニル、臭化カルボニル、ヨウ化カルボニル及びそれらの混合物等のハロゲン化カルボニル、ホスゲンの二量体であるトリクロロメチルクロロホーメート、ホスゲンの三量体であるビス(トリクロロメチルカーボネート)等のホスゲン前駆体、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等のジアルキルカーボネート、ジフェニルカーボネート、ビス(2-ニトロフェニル)カーボネート、ビス(4-クロロフェニル)カーボネート、ビス(2,4-ジクロロフェニル)カーボネート、ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)カーボネート等のジアリールカーボネート、更には2,2-ビス(4'-クロロカルボニルオキシフェニル)プロパン、1,2-ビス(クロロカルボニルオキシ)エタン等のジヒドロキシ化合物とハロゲン化カルボニル化合物との反応生成物であるハロホーメート化合物が挙げられる。本発明においては、塩化カルボニルに代表されるハロゲン化カルボニル及びジヒドロキシ化合物のハロホーメート誘導体が好ましく使用される。

【0039】本発明の一般式(1)で表される末端基を有するポリカーボネートは上記原料から製造される。製造方法としては、任意に公知のポリカーボネートの製造方法を使用することが可能である(Interscience Publishing, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol.10, Polycarbonate, p.710-764, (1969), H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonate", Interscience Publishing, p.33-41, (1964)参照)。例えば、ジヒドロキシ化合物と一般式(3)で表される末端封止剤を有機溶媒中でホスゲン等のハロゲン化カルボニルと、酸受容体として無機塩基あるいは有機塩基の存在下に反応させて、ポリカーボネートを得る所謂溶液重合法、有機溶媒と水の二相界面条件でジヒドロキシ化合物と一般式(3)で表される末端封止剤とを、無機塩基の存在下に、ホスゲン等のハロゲン化カルボニルと反応させて、触媒の存在下もしくは不存在下でポリカーボネートを得る所謂界面重合法、あるいは、ジヒドロキシ化合物と一般式(3)で表される末端封止剤とジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネート化合物を、触媒の存在下または不存在下、熔融混合しながら、フェノール等の反応副生成物を反応系外に除去することからなる所謂エステル交換法等が使用される。本発明における好

ましい重合法は、溶液重合法もしくは界面重合法である。

【0040】溶液重合法では、有機溶媒として、ピリジン（酸受容体としても作用する）、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルイミダゾリジノン等を使用して、ジヒドロキシ化合物と末端封止剤の有機溶媒溶液に、酸受容体の存在下、ホスゲン等のカーボネート前駆体を導入することでポリカーボネートを製造する。酸受容体としては、ピリジン、3級アミン、含窒素複素環化合物等が好ましく使用される。界面重合法では、有機溶媒として、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン等の塩素化脂肪族炭化水素溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素溶媒あるいは、塩素化炭化水素溶媒とトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒もしくはヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒との混合溶媒を使用する。特に好ましい有機溶媒はジクロロメタンである。

【0041】また、無機塩基としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物等が使用され、特に好ましくは苛性ソーダ（水酸化ナトリウム）が用いられる。触媒は、ポリカーボネートの形成を促進する目的で加えられ、3級アミンもしくは4級アンモニウム塩が用いられる。本発明で使用するのに適した3級アミンとしては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、N、N-ジメチルアニリンを挙げることができ、反応混合物に可溶で重合反応に触媒作用をするのに十分な塩基性を有する任意の3級アミンが使用できる。4級アンモニウム塩としては、テトラブチルアンモニウムハライド及びその他のテトラアルキルアンモニウムハライドを挙げることができる。好ましい触媒はトリエチルアミンである。

【0042】本発明のポリカーボネートを界面重合法で製造する方法を以下に説明する。ジヒドロキシ化合物として芳香族ジヒドロキシ化合物を用い、無機塩基としての苛性ソーダ水溶液の存在下に、有機溶媒としてジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素溶媒を用い、この二相混合物に芳香族ジヒドロキシ化合物と一般式（3）で表される末端封止剤を溶解させる。次に、攪拌下、芳香族ジヒドロキシ化合物のモル数に対して少なくとも等モル量のハロゲン化カルボニル（ホスゲン）を吹き込み、更にハロゲン化カルボニル（ホスゲン）の吹き込みが終了した時点で、重合触媒として、3級アミンもしくは4級アンモニウム塩を添加する。この後、ポリカーボネートの分子量が目的とする分子量に到達するまで攪拌混合を継続することにより、ポリカーボネートの有機溶媒溶液を得る。そしてこの有機溶媒溶液を酸により中和し、さらに実質的に電解質が無くなるまで脱イオン水で洗浄を行い、その後、有機溶媒を蒸発させるか、メタノール等の貧溶媒を添加するか、あるいはトルエン等の非溶媒を

加え水媒体中で攪拌下に加熱濃縮することで固体のポリカーボネートを単離する。

【0043】上記製造方法の他にも、脂肪族ヒドロキシ基を有するジヒドロキシ化合物から本発明のポリカーボネートを製造する場合、有機溶媒中でジヒドロキシ化合物とホスゲン等のカーボネート前駆体とをピリジン等の酸受容体の存在下に接触させて、ポリカーボネートを形成しつつ、反応系に一般式（3）で表される末端封止剤を供給して、一般式（1）で表される末端基を有するポリカーボネートを製造する方法等も挙げることができる。また、芳香族ジヒドロキシ化合物と脂肪族ジヒドロキシ化合物との共重合体を形成する反応においても、公知の脂肪族芳香族ポリカーボネートを製造する方法を採用することが可能である。例えば、脂肪族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体の反応により、脂肪族ジヒドロキシ化合物のオリゴマーを形成し、このオリゴマーに、芳香族ジヒドロキシ化合物あるいは芳香族ジヒドロキシ化合物のオリゴマーを反応させてポリカーボネートを形成させ、この反応の反応初期、もしくは、反応中に、一般式（3）で示される末端封止剤を添加する方法を用いることができる。

【0044】また、所望により分岐化剤を添加して分岐化されたポリカーボネートを製造することも本発明の範疇に入る。所望により添加する分岐化剤とは、三つ以上の同種または異種のフェノール性ヒドロキシ基、ハロホーメート基、カルボン酸基、カルボン酸ハライド基、活性なハロゲン原子を有する化合物であり、例えば、フロログルシノール、4,6-ジメチル-2,4,6-トリス（4'-ヒドロキシフェニル）-2-ヘプテン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリス（4'-ヒドロキシフェニル）ヘプタン、1,3,5-トリス（4'-ヒドロキシフェニル）ベンゼン、1,1,1-トリス（4'-ヒドロキシフェニル）エタン、1,3,5-トリス（4'-ヒドロキシフェニルイソプロピル）ベンゼン、 α, α, α' -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、トリス（4'-ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、2,2-ビス（4',4'-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）-シクロヘキシル）プロパン、2,4-ビス（ヒドロキシフェニルイソプロピル）フェノール、2,6-ビス（2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル）-4-メチルフェノール、2-（4'-ヒドロキシフェニル）-2-（2'',4''-ジヒドロキシフェニル）プロパン、1,4-ビス（4',4''-ジヒドロキシトリフェニルメチル）ベンゼンや、トリメシン酸トリクロライド、シアヌル酸クロライド、3,3-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドール、3,3-ビス（4'-ヒドロキシ-3'-メチルフェニル）-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドールを挙げることができる。分岐化剤の使用量は、目的とする分岐化したポリカーボネートの分岐度にあわせて変化させることができるが、通常は、ジヒドロキシ化合物のモル数に対して、0.05～2.0モル%

程度用いるのが良い。

【0045】ポリカーボネートを製造するための本発明の方法と従来の製造法とは、新規な末端封止剤を使用する点で異なっている。本発明で使用するのは、一般式(3)の末端封止剤である。本発明の一般式(1)で表される末端基を有するポリカーボネートは、公知のポリカーボネートに比べて、物性面(例えば、機械特性、耐熱性、熔融流動性、透明性等)で同等もしくはそれ以上の性質を有しており、公知のポリカーボネートと同様に成形材料として例えば、電気機器等の成形品、シート、

フィルム、ブレンド用やアロイ用の素材等に用いることができる。

【0046】本発明において、フェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートの製造は、一般式(1)で表される末端基を有するポリカーボネートのアラルキルオキシを解裂させることにより行う。本発明において、「解裂」とは、アラルキルオキシ基のメチレン基と酸素原子の間の結合の切断を意味する。本発明の一般式(1)で表される末端基を有するポリカーボネートのアラルキルオキシ基を解裂させ、フェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートを製造する方法としては、以下の方法、即ち、

〔1〕一般式(1)で表される末端基を有するポリカーボネートを酸で処理する方法、

〔2〕一般式(1)で表される末端基を有するポリカーボネートを接触水素化分解する方法を使用することができる。。

【0047】〔1〕の方法において、酸は、ポリカーボネートを溶解する有機溶媒に可溶であることが好ましく、アラルキルオキシ基を解裂させるのに十分な強度を有する必要がある。適当な酸としては、塩化水素(塩酸)、臭化水素、ヨウ化水素等のハロゲン化水素酸、シュウ酸、酢酸、フルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸等の有機酸等を挙げることができる。〔1〕の方法において、アラルキルオキシ基の解裂は、有機溶媒中もしくは有機溶媒と酸の水溶液の二相界面条件下で行われる。有機溶媒としては、ポリカーボネートを重合する際に使用する有機溶媒、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン等の塩素化脂肪族炭化水素溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素溶媒あるいは、塩素化炭化水素溶媒とトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒もしくはヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒との混合溶媒を使用することができる。

【0048】この際、酸の使用量は、一般式(1)で表される末端基を有するポリカーボネートのアラルキルオキシ基のモル数に対して0.1~10倍モルであることが好ましく、1~5倍モルであることがより好ましい。酸としてハロゲン化水素酸を水溶液の状態で使用するには、水溶液中のハロゲン化水素酸の濃度は15重量%

以上であることが好ましい。また、ハロゲン化水素酸を気体の状態で、ポリカーボネートの有機溶媒溶液に吹き込み、均一系でアラルキルオキシ基の解裂を行う方法も好ましく実施される。均一系での反応の方が、アラルキルオキシ基の解裂が迅速に達成されることがしばしばある。また、反応は、室温から有機溶媒の沸点までの任意の温度で実施することが可能である。さらに、常圧で実施してもよく、所望により減圧または加圧条件下で実施することも可能である。反応の終点は、アラルキルオキシ基の解裂に伴い生成するアラルキルハライド等の副生成物の生成量をGPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)、HPLC(高速液体クロマトグラフィー)、ガスクロマトグラフィー等の分析手法により追跡することで決定することができる。反応時間は通常1時間から5時間程度であり、必要以上に長い反応時間は生産効率の低下を引き起こすために好ましくない。反応終了後、ポリカーボネートの有機溶媒溶液から、有機溶媒を留去することにより固体のポリカーボネートを得ることができる。また、ポリカーボネートの有機溶媒溶液にメタノール等のポリカーボネートを溶解しない溶媒(貧溶媒)を添加することによりポリカーボネートを析出させる方法を用いることもできる。

【0049】〔2〕の方法において、アラルキルオキシ基の解裂は、接触還元による接触水素化分解反応により行われる。接触還元反応については、例えば、新・実験化学講座、15巻、酸化と還元(II)、p-331~447、丸善(1977)に詳細な記載がなされている。接触還元において、使用される還元触媒としては、一般に接触還元用に用いられている金属触媒、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、コバルト、銅を使用することができる。工業的には、パラジウム触媒を使用するのが好ましい。これらの触媒は金属の状態でも使用することができるが、通常は、カーボン、硫酸バリウム、シリカゲル、アルミナ、セライトなどの担体表面に担持させて用いたり、また、ニッケル、コバルト、銅などのラネー触媒としても用いられる。触媒の使用量は、特に制限はないが、一般式(1)で表される末端基を有するポリカーボネートの重量に対して、金属として、0.001~20重量%の範囲であり、通常金属の状態で使用する場合は2~10重量%、担体に担持させた場合でも、0.1~8重量%の範囲である。

【0050】また、接触水素化分解の際に使用する有機溶媒は、反応に不活性なもので、且つ、本発明の一般式(1)で表される末端基を有するポリカーボネートを溶解する溶媒であれば特に制限はなく、例えば、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等のエステル類、メチルエチルケトン、メ

チルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール等のフェノール類および、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルイミダゾリジノン、ピリジン等が使用でき、またこれらの有機溶媒を併用することもできる。ポリカーボネートの有機溶媒への溶解度は、ポリカーボネートの主鎖中のジヒドロキシ化合物の構造により異なるために、ポリカーボネートの構造単位に依りて有機溶媒を任意に選択して接触水素化分解反応に用いることが好ましい(Inter-science Publishing, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 10, Polycarbonate, p. 744, (1969), H. Schnell, "Chemistry and Physics of Poly-carbonate", Interscience Publishing, p. 100, (1964)参照)。

【0051】接触水素化分解に用いるポリカーボネートの有機溶媒溶液は、界面重合あるいはエステル交換法により製造したポリカーボネートを、有機溶媒に溶解させて調製してもよく、また、溶液重合法で得られたポリカーボネートの有機溶媒溶液を濾過等の操作により、有機塩基の塩酸塩等を除去した後に直接用いてもよい。有機溶媒の使用量は、本発明のポリカーボネートを溶解させるに足る量で充分であり、特に制限はない。通常、ポリカーボネートの有機溶媒溶液の濃度として、1重量%～飽和濃度までの任意の濃度で行うことが可能である。好ましくは、飽和濃度以下の濃度で行う。例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物として、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンを用いて製造したポリカーボネートを用いる場合には、有機溶媒として、シクロヘキサノン、ピリジン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルイミダゾリジノン等が好適に使用され、通常5～15重量%程度の濃度で接触水素化分解反応を行うことができる。

【0052】反応温度は、特に制限はないが、通常、20～175℃の範囲であり、好ましくは20～100℃の範囲である。反応圧力は、通常、常圧～50atm程度である。反応は、通常、一般式(1)で表される末端基を有するポリカーボネートを有機溶媒に溶解させた状態で触媒を加え、ついで、攪拌下に所定の温度で水素を導入して接触水素化分解反応を行う。反応の終点は、水素吸収量あるいはHPLC、ガスクロマトグラフィー等によって、反応副生成物であるトルエン等の生成量を追跡することで決定することが可能である。反応は、通常、0.5～4時間の反応時間でほぼ終了する。必要以上に長い反応時間は、製造効率の低下を招く結果となるため好ましくない。反応終了後、触媒を濾過等により除き、有機溶媒を留去、もしくは、有機溶媒が水と混和する溶媒である場合にはポリカーボネートを含む有機溶媒溶液を水に排出することで固体状態のフェノール性ヒドロキシ基を有するポリカーボネートを得ることができ

る。

【0053】本発明のポリカーボネートは、一般式(3)で表される末端封止剤を任意に選択することで、任意の末端構造を有するポリカーボネートとすることができる。例えば、一般式(3)で表される末端封止剤として、nが2の末端封止剤(1分子中に2つのベンジルオキシ基を有する末端封止剤)を選択することで、フェノール性ヒドロキシ基をそれぞれの末端に2つ有するポリカーボネートを得ることができ、該ポリカーボネートはグラフト共重合体などの分岐化した共重合体の原料として有用に用いることができる。また、一般式(3)で表される末端封止剤と公知の末端封止剤を併用してポリカーボネートを製造して、このポリカーボネートのアラルキルオキシ基を解裂させることにより、部分的にフェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートを製造することも可能である。公知の末端封止剤としては、例えば、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-クミルフェノール、m-クミルフェノール、p-クミルフェノール、o-シクロヘキシルフェノール、m-シクロヘキシルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、o-オクチルフェノール、m-オクチルフェノール、p-オクチルフェノール、o-ノニルフェノール、m-ノニルフェノール、p-ノニルフェノールを挙げることができる。

【0054】本発明により製造されるフェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートは、そのまま、もしくは、更にフェノール性ヒドロキシ基の官能基変換を行い、ポリエステル、ポリエステルアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド等のポリマーと反応させることにより、ポリカーボネートブロック共重合体を製造することが可能である。本発明で製造されるフェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートは全く着色しておらず、色相が良いため、続く共重合化により透明性を重要視する共重合体の製造、および、共重合体を用いたブレンド等に特に有用である。

【0055】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。尚、各特性値は下記の方法で測定した。

・(分子量)：ポリカーボネートの0.2重量%クロロホルム溶液を調製し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより数平均分子量(Mn)と、重量平均分子量(Mw)を求めた。

・(末端ヒドロキシ基数)：臭素化法により、フェノール性ヒドロキシ基の基数を求めた。

・(ガラス転移温度, Tg)：示差走査型カロリメトリ(DSC)により測定した。

【0056】実施例1

10リットルのバッフル付フラスコに、三段六枚羽根の攪拌機および還流冷却管を設けた。このフラスコに、ビスフェノールA 91.2 g (4.0モル)、p-ベンジルオキシフェノール 32 g (0.16モル、ビスフェノールAに対して、4.00モル%)、ジクロロメタン4リットル及び脱イオン水4リットルを入れ、懸濁液とし、フラスコ内の酸素を除去するために窒素パージを行った。次に、上記懸濁液にソジウムヒドロサルファイト 1.2 gおよび苛性ソーダ 44.8 g (11.2モル)を溶解した水溶液 2.2リットルを供給し、15℃でビスフェノールAを溶解した。この溶液に、ホスゲン 49.5 g (5.0モル)を8.25 g/分の速度で供給した。反応温度は39℃まで上昇し、ジクロロメタンの還流が確認された。ホスゲンの供給が終了した後、トリエチルアミン 0.64 gを添加して反応液をさらに90分間攪拌し、重合反応を行った。その後、反応液を静置し、有機層を分液し、塩酸により中和し、電解質が無くなるまで脱イオン水で洗浄した。このようにして得られたポリカーボネートのジクロロメタン溶液にトルエン2リットルと水5リットルを加え、約90℃まで加熱することにより、ジクロロメタン及びトルエンを留去して、ポリカーボネートの粉体を得た。得られたポリカーボネートの分子量は、数平均分子量が15300、重量平均分子量が46600であり、末端ヒドロキシ基数は、0.001 Br g/gであった。また、このポリカーボネートのガラス転移温度(T_g)は141.2℃であった。

【0057】実施例2

実施例1において、末端封止剤としてp-ベンジルオキシフェノールを32 g用いる代わりに、4-(1'-4"-ベンジルオキシフェニル)-1'-メチルエチルフェノールを43.8 g (0.138モル、ビスフェノールAに対して、3.44モル%)を用いた以外は、実施例1と同様の操作によりポリカーボネートを製造した。得られたポリカーボネートの分子量は、数平均分子量が20200、重量平均分子量が48200であり、末端ヒドロキシ基数は、0.001 Br g/gであった。また、このポリカーボネートのガラス転移温度(T_g)は143.2℃であった。

【0058】実施例3

実施例1において、末端封止剤としてp-ベンジルオキシフェノールを32 g用いる代わりに、3,5-ビス(ベンジルオキシ)フェノールを42.2 g (0.138モル、ビスフェノールAに対して、3.44モル%)を用いた以外は、実施例1と同様の操作によりポリカーボネートを製造した。得られたポリカーボネートの分子量は、数平均分子量が20600、重量平均分子量が49500であり、末端ヒドロキシ基数は0.001 Br g/gであった。また、このポリカーボネートのガラス転移温度(T_g)は148.2℃であった。

【0059】実施例4

実施例1において、末端封止剤としてp-ベンジルオキシフェノールを32 g用いる代わりに、4-(4'-ベンジルオキシフェニルオキシ)フェノールを40.3 g (0.138モル、ビスフェノールAに対して、3.44モル%)を用いた以外は、実施例1と同様の操作によりポリカーボネートを製造した。得られたポリカーボネートの分子量は、数平均分子量が20400、重量平均分子量が49100であり、末端ヒドロキシ基数は0.001 Br g/gであった。また、このポリカーボネートのガラス転移温度(T_g)は144.1℃であった。

【0060】実施例5

実施例1において、末端封止剤としてp-ベンジルオキシフェノールを32 g用いる代わりに、4-[1'-(4"-ベンジルオキシフェニル)シクロヘキシル]フェノールを49.5 g (0.138モル、ビスフェノールAに対して、3.44モル%)を用いた以外は、実施例1と同様の操作によりポリカーボネートを製造した。得られたポリカーボネートの分子量は、数平均分子量が20200、重量平均分子量が49300であり、末端ヒドロキシ基数は、0.001 Br g/gであった。また、このポリカーボネートのガラス転移温度(T_g)は147.0℃であった。

【0061】実施例6

実施例1において、末端封止剤としてp-ベンジルオキシフェノールを32 g用いる代わりに、4-[1'-(3",5"-ビス(ベンジルオキシ)フェニル)-1'-メチルエチル]フェノールを58.5 g (0.138モル、ビスフェノールAに対して、3.44モル%)を用いた以外は、実施例1と同様の操作によりポリカーボネートを製造した。得られたポリカーボネートの分子量は、数平均分子量が20400、重量平均分子量が49300であり、末端ヒドロキシ基数は0.001 Br g/gであった。また、このポリカーボネートのガラス転移温度(T_g)は147.0℃であった。

【0062】実施例7

実施例1で製造したポリカーボネート15 gを、ジクロロメタン135 gに溶解し、ガス状の塩化水素 0.37 g (0.01モル)をポリカーボネートの有機溶媒溶液に吹き込んだ。3時間後、HPLCより理論量の塩化ベンジルが生成していることが確認された。反応終了後の溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、さらに水洗を繰り返して、電界質が実質的に検出されなくなったのちに、トルエン15 gと水150 gを添加して、90℃まで加熱することによりジクロロメタンとトルエンを留去して、固体状態のポリカーボネートを得た。得られたポリカーボネートは白色であり、末端ヒドロキシ数は0.026 Br g/gであった。また¹H-NMRスペクトルより実施例1で得られたポリカーボネートに見られるベンジルオキシ基に由来するプロトンの吸収が消失し

ていることが確認された。

【0063】実施例8

実施例1で製造したポリカーボネート15gを、ジオキサン135gに40℃で溶解し、この有機溶媒溶液を室温まで冷却した後、これにPd/Al₂O₃を1.0g添加し、水素雰囲気下、室温で3時間攪拌し、水素の吸収が停止したのを確認した。この反応混合物を濾過し触媒を除去し、得られた溶液を強攪拌下の水に排出して固体のポリカーボネートを得た。得られたポリカーボネートは白色であり、末端ヒドロキシ基数は0.025Br/gであった。また¹H-NMRスペクトルより実施例1で得られたポリカーボネートに見られるベンジルオキシ基に由来するプロトンの吸収が消失していることが確認された。

【0064】実施例9

実施例8において、実施例1で製造したポリカーボネートを15gを使用する代わりに、実施例2で得られたポリカーボネートを15gを使用した以外は、実施例8と同様の操作によりポリカーボネートの接触水素化分解を行った。反応は3時間で終了し、得られたポリカーボネートは白色で、末端ヒドロキシ基数は0.021Br/gであった。

【0065】比較例1

フェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートの製造方法の比較として、末端封止剤を使用することなく、ポリカーボネートの製造を行った。10リットルのパッフル付フラスコに三段六枚羽根の攪拌機および還流冷却管を設け、このフラスコに、ビスフェノールA 912g (4.0モル)、ジクロロメタン4リットルおよび脱イオン水4リットルを入れ、懸濁液とし、フラスコ内の酸素を除去するために窒素バージを行った。次に、上記懸濁液にソジウムヒドロサルファイト1.2gおよび苛性ソーダ448g (11.2モル)を溶解し

た水溶液2.2リットルを供給し、15℃でビスフェノールAを溶解した。この溶液に、ホスゲン378.5g (3.86モル (ホスゲンの加水分解を考慮しない場合でも3.5モル%のヒドロキシ末端基を有するポリカーボネート、すなわち重量平均分子量5000以下のポリカーボネートが製造されるホスゲン量であり、ホスゲンの加水分解反応が生じる場合にはポリカーボネートの重量平均分子量はさらに低くなる。))を6.31g/分の速度で供給した。反応温度は39℃まで上昇し、ジクロロメタンの還流が確認された。ホスゲンの供給が終了した後、トリエチルアミン0.64gを添加して反応液をさらに90分間攪拌し、重合反応を行った。その後、反応液を静置し、有機相を分液し、塩酸により中和し、電界質が無くなるまで脱イオン水で洗浄した。このようにして得られたポリカーボネートのジクロロメタン溶液にトルエン2リットルと水5リットルを加え、約90℃まで加熱することによりジクロロメタンおよびトルエンを留去して、ポリカーボネートの粉体を得た。得られたポリカーボネートの分子量は、数平均分子量が36000、重量平均分子量が93000であり、末端ヒドロキシ基数は0.004Br/gであった。また重合反応終了時の水相中に未反応のビスフェノールAが仕込みのビスフェノールAに対して12モル%検出された。このことは、理論量よりも少ないホスゲンを使用して、末端封止剤の不存在下に、フェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートを製造した場合には、分子量の制御が正確に行われないことを示す。

【0066】

【発明の効果】本発明により、ポリカーボネートの物性を損なうことなく、分子量の調節された、フェノール性ヒドロキシ基を末端に有するポリカーボネートを、効率的に製造することが可能になった。

フロントページの続き

(72)発明者 中塚 正勝

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 山口 彰宏

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内